

溶胶乳化法制备纳米 SnO_2 的晶化 及其颗粒特性*

林光明 周岐发 张进修 郑裕芳

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 采用改进的溶胶乳化法制备了纳米 SnO_2 粉末. 由 X 射线衍射实验测定了纳米 SnO_2 粉体的晶化动力学. 并采用穆斯堡尔谱技术研究了它的超精细场参数与颗粒精细结构. 随着处理温度升高, 无论晶化长大或超精细场参数均分二个阶段发生变化. 当热处理温度低于 500°C 时, SnO_2 粉末的平均晶粒尺寸小于 15 nm. 纳米 SnO_2 颗粒由近似非晶态的表面相与晶态的体相构成. 表面相分数可高达 80%, 其四极分裂参数比体相小.

关键词 二氧化锡, 纳米材料, 晶化, 穆斯堡尔谱

分类号 O481.4

近几年来, 纳米材料的制备和研究已引起了人们的极大兴趣^[1]. 与传统的晶体或非晶体相比, 纳米材料中有相当多的原子处于表面或界面上, 具有许多优异的性质, 从而使其在敏感材料和催化材料等方面具有广泛的应用前景. SnO_2 作为一种重要的无机功能材料, 因其具有湿敏、气敏等功能而备受人们的关注.

到目前为止, 制备氧化物纳米粒子的方法很多^[2], 主要可分为物理方法和化学方法. 采用化学方法制备氧化物纳米粉末, 具有工艺简单, 合成温度低, 化学组分均匀等特点.

纳米材料是一种亚稳态材料, 随着温度升高由晶化长大成为大颗粒晶态材料, 因此热稳定性是影响其应用的一个关键因素. 此外, 随着晶化长大, 纳米粒子的颗粒结构和超精细场参数也变化. 本文以氯化亚锡为原料, 采用溶胶乳化方法制备出纳米 SnO_2 微粉, 并由 X 射线衍射, 透射电镜观察及穆斯堡尔谱测量等方法研究随热处理温度升高纳米 SnO_2 粒子的晶化长大, 颗粒特性与超精细场参数的变化.

1 实验方法

纳米 SnO_2 粉体由溶胶乳化方法制备^[3], 以 SnCl_2 为原料, 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 为有机溶剂, 在磁力搅拌作用下氯化亚锡可以完全溶解, 实验过程中, SnCl_2 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔比选为 1:15, 然后在溶液中加入适量的氨水, 并不断搅拌, 调整氨水的用量, 直至溶液

* 广州市科委资助项目

收稿日期: 1994-11-08 林光明, 男, 58 岁, 教授

发生充分的反应并形成乳化的凝胶,将湿凝胶置于干燥箱中在 70℃ 的条件下干燥 8 h,得到松散的干凝胶粉末, X 射线衍射结果表明所得的粉末为非晶状态的纳米 SnO₂.

样品 X 射线分析是在理学 D/MAX-Ⅲ A 型 X 射线衍射仪上完成的,采用铜靶, 40 kV, 20 mA 的工作条件. 透射穆斯堡尔谱测量是利用 MS-500 型等加速谱仪在室温下进行,所用放射源为 10 mCi 的 Ca^{119m}SnO₃,用 BaSnO₃ 标准吸收体标定速度. 此外还用透射电镜观察粉体颗粒大小以便与 X 光衍射结果比较. 透射电镜观察是将粉末在有机溶剂中由超声分散后在日立 HU-12 型电镜上进行.

2 实验结果与分析

图 1 是不同温度下保持 2 h 后样品的 X 射线衍射图(XRD). 由图可见, SnO₂ 干凝胶的 XRD 谱上没有出现特征衍射峰,表现出非晶态结构特征. 经 350℃ 热处理 2 h 后,在 2θ 分别为 27, 33.4 和 51.8° 处出现宽化的衍射峰,随着热处理温度升高,相应的衍射峰越来越尖锐. 当温度升至 650℃ 后,粉末的 XRD 谱已与粗晶粒的 SnO₂ 衍射谱相一致. 根据 Scherrer 公式并在扣除仪器宽度之后可计算出晶粒尺寸(*d*) 随热处理温度变化,如表 1 所示.

从表中可以看出,样品在 500℃ 以下进行热处理时,晶粒大小在 15nm 以下. 可见低温下热处理粉末的 X 射线衍射峰的宽化是来自纳米微晶中无序的界面结构以及晶粒中的大量缺陷. 从 400℃ 到 550℃, XRD 谱无大的变化,说明粉料在这个温区比较稳定,粒径增长不大. 随着热处理温度增加,晶粒尺寸与颗粒尺寸均长大,最后与常规的多晶粉末

相同. 可见,通过该工艺制备的凝胶粉末在 500℃ 以下仍可有足够热稳定性,保持纳米晶的特性.

表 1 纳米 SnO₂ 粉末平均晶粒尺寸(*d*) 与热处理温度(*T*) 的关系

Tab. 1 The average crystal size (*d*) of nanopowders under different sintering temperature

样品	1	2	3	4	5
<i>T</i> /℃	250	300	400	550	650
<i>d</i> /nm	4.1	6.4	14.9	16.8	54.6

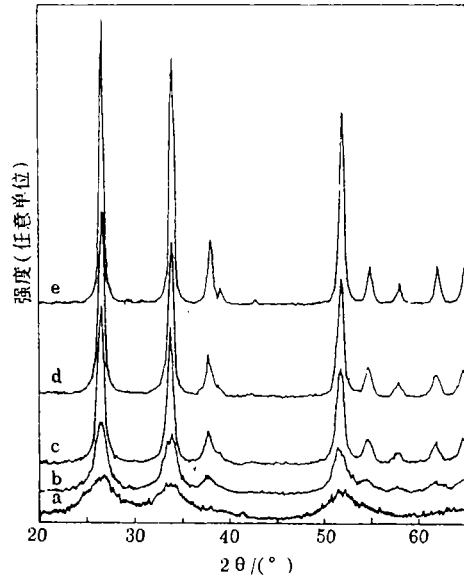


图 1 纳米 SnO₂ 粉末的 XRD 随热处理温度变化
Fig. 1 XRD patterns of the nanocrystal SnO₂ powders with heat treatment temperature
(a) 250℃, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 550℃, (e) 650℃

图 2 为纳米 SnO₂ 粉末经 300℃ 2 h 处理后的透射电子显微镜明场象及选区电子衍射

图. 由图 2 中可见纳米粒子成簇分布, 黑度有深有浅, 反映纳米 SnO_2 粒子兼有更深层次的颗粒结构. 电子衍射图主要由不同大小的晕环组成, 但也有若干衍射斑点, 这表明纳米 SnO_2 粒子有非晶态与晶态二种结构状态, 与 XRD 结果相一致. 穆斯堡尔谱测量表明(见下文), 电子衍射图上的晕环与粒子的表面界面相一致, 而衍射斑点则与粒子的体内相对应.

由晶体生长动力学理论可知, 非晶物质晶化过程中晶核长大速率为⁽⁴⁾

$$u = c[\exp(-Q/kT)][1 - \exp(-\Delta F_2/kT)] \quad (1)$$

式中, u 是晶核生长率, c 为常数, ΔF_2 为非晶态与晶态之间摩尔自由能差, Q 为晶核长大激活能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 在非晶态固体中, 相变驱动力大, 即 $\Delta F_2 \geq KT$, 假设晶核以恒速生长, 则上式可简化为: $d \propto \exp(-Q/kT)$, 其中 d 为晶粒尺寸大小.

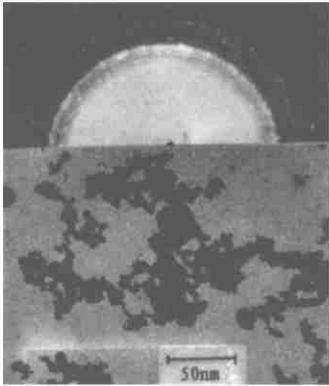


图 2 纳米 SnO_2 的透射电镜明场象(放大 20 万倍)与电子衍射图

Fig. 2 TEM micrograph and electron diffraction pattern of nanocrystalline SnO_2 particles

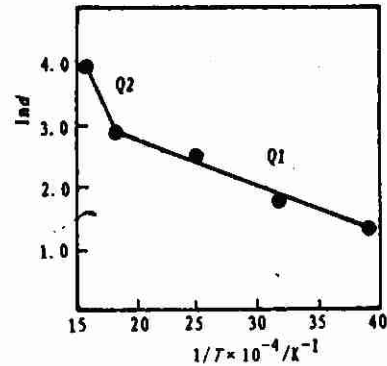


图 3 晶粒生长拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve for the growth of grain

由表 1 的结果, 作出晶粒生长的动力学曲线见图 3, 通过曲线拟合可得到 SnO_2 纳米微粉长大激活能. 无论晶粒随热处理温度升高而长大或者过程的激活能, 均分二个不同的阶段: 低温区的晶粒长大倾向较慢, 表观激活能 Q_1 为 6.2 kJ/mol, 高温区晶粒急剧长大, 相应的 Q_2 为 36.0 kJ/mol, 转折温度约在 500°C 附近.

为了研究纳米 SnO_2 的四极分裂等超精细场参数随晶粒大小的变化, 测量了不同热处理温度下 SnO_2 粉末的穆斯堡尔谱, 图 4 是二个典型的穆谱图. 大颗粒多晶 SnO_2 只有一套四极分裂双线, 对于纳米 SnO_2 经拟合发现其穆谱包含两套四极分裂双线. 子谱 1 对应于晶相 SnO_2 ; 子谱 2 为界面及缺陷表面的 SnO_2 所引起的. 表 2 给出了穆谱测量的结果, 其中 IS 表示同质异能移, QS 为四极分裂, HW 为谱峰半高宽而 A 表示子谱的面积分数. 由表 2 可以看出, 不同热处理温度下界面部分 SnO_2 (表面界面相) 的四极分裂比体相(晶相)的 SnO_2 要小; 而子谱 2 的谱线宽度则大于子谱 1.

表 2 SnO₂ 粉在不同热处理温度下的 Mössbauer 参数

Tab. 2 The Mössbauer parameters of SnO₂ nano - powders for different treatment temperature

单位 /mm · s⁻¹

温 度 T/°C	子谱 2				子谱 1			
	IS	QS	HW	A ₁ /(%)	IS	QS	HW	A ₂ /(%)
300	0.01	0.74	0.70	85.6	0.02	0.78	0.54	14.4
450	0.01	0.77	0.69	52.9	0.01	0.81	0.60	47.1
550	0.01	0.83	0.90	17.1	0.00	0.87	0.70	82.9
650	0.00	0.71	0.79	4.8	0.01	0.73	0.71	95.2

由于纳米 SnO₂ 中的原子间距较大晶体 SnO₂ 有较宽的分布, 而观察到的共振吸收谱线是这些原子贡献的总和, 表面界面部分的结构导致材料中电四极相互作用分布增宽, 因而导致子谱 2 的谱线增宽.

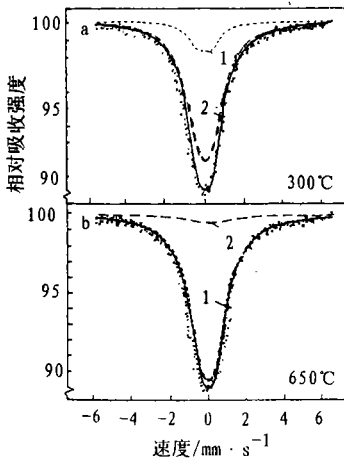


图 4 不同热处理温度下的穆斯堡尔谱
Fig. 4 The Mössbauer spectra for two heat treatments

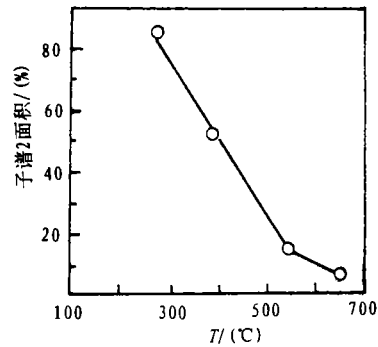


图 5 SnO₂ 粉末的子谱 2 面积与热处理温度关系
Fig. 5 Area of Subpectrum 2 under different temperature

此外, 由表 2 和图 4 可以看出, 随着热处理温度升高, 对应 SnO₂ 表面相的子谱面积分数变小, 而对应颗粒内部的 SnO₂ 体相的面积分数增大, 到了 650°C 已基本变成了大颗粒的 SnO₂. 表面相体积分数 A₁ 随温度升高而减少且分为二个不同阶段, 转折温度在 500°C 附近, 与 XRD 的结果相一致(见图 5), 即晶粒较小时, 子谱 1 对应的面积较大, 而 XRD 上表现出衍射峰的展宽效应.

以上实验结果表明, 由溶胶乳化法制得的纳米 SnO₂ 粉体, 在 500°C 以前仍有较好的热稳定性, 每一个粉体颗粒由粒子体内相与表面界面相组成, 表面界面相最高可达 80%, 即使在 500°C 处理 2 h 后仍保持有 50% 分数. 在这阶段, 晶粒尺寸随热处理温度升高而缓慢增大, 因此主要过程应是非晶状态的表面界面的晶化, 当热处理温度超过 500°C 时, 晶粒尺寸迅速增大相应于正常的晶粒扩散长大过程, 体内相所占分数也增大.

3 结 论

采用溶胶乳化法制备出晶粒尺寸为 5 nm 热稳定性较好的 SnO_2 超细粉末. 纳米 SnO_2 颗粒由非晶态的表面界面相和晶态的体内相构成. 随着温度升高, 晶粒尺寸增大而表面界面相减少, 其进程分二个阶段: 在 500°C 以下, 为表面界面相的晶化; 在 500°C 以上为正常的晶粒长大. 谱测量表明, 表面界面相的四极分裂小于体内相.

参 考 文 献

- 1 Siegel R W, Hahn H. Nanophase materials. in: Current Trends in The physics of Materials. Yussouff M ed, World Scientific Publ Co, Singapore, 1987
- 2 葛庭燧. 纳米材料的制备、结构与性能. 崔平, 方永, 葛庭燧译. 纳米材料. 北京: 原子能出版, 1994
- 3 Ramamurthi S D, Xu Z, Payne D A. Nanometer-Sized ZrO_2 particles prepared by a sol-Emulsion-gel method. J Am Ceram Soc, 1990, 73, 2763
- 4 Scott M G. in: Amorphous Metallic Alloys. Luborsky F E ed, London: Butter-Worthsco Ltd, 1983. 151

Study on the Crystallization and Particle Speciality of Tin Oxide Nanometer Powders

Lin Guangming Zhou Qifa Zhang Jinxiu Zheng Yufang*

Abstract Nanometer-sized SnO_2 powders were prepared by chemical method. Crystallization characteristics with different heating temperatures were investigated by means of DTA, TG and XRD. Experimental results indicated that the grain size of SnO_2 is less than 15 nm until heating up to 550°C . The nanometer Tin Oxide fine particles consisting of crystal bulk phase and of amorphous surface phase were investigated by mössbauer measurement.

Keywords tin oxide, ultrafine particle, crystallization, Mössbauer spectroscopy

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275